

## ACTIONの引例

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71049

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F 1	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/26	X
G 1 1 B 7/00		9484-5D	G 1 1 B 7/00	F
7/125			7/125	C
7/24	5 2 1	8721-5D	7/24	5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-231132

(22) 出願日 平成7年(1995)9月8日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 大野 孝志

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 堀江 通和

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

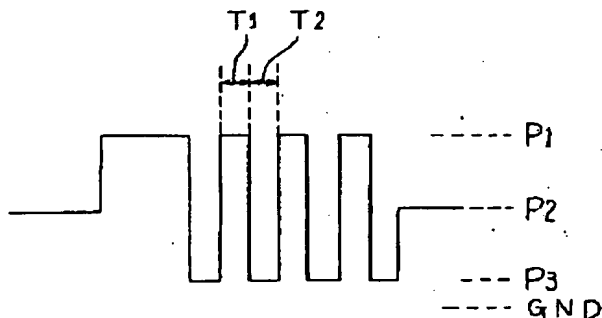
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 光学的情報記録用媒体および記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 CDフォーマットを用いた書換型光ディスク、デジタルビデオディスクの書換型としても有用な、初期信号特性、繰り返し記録特性の優れた相変化光ディスクを提供する。

【解決手段】 基板上に少なくとも相変化型記録層を設けた光学的情報記録用媒体において、記録層組成が  $S_b, Te, M$  ( $M$ はAg、Cu、Auのうち少なくとも1種類の元素) からなり下記の条件を満たす光学的情報記録用媒体。 ( $S_b x T e 1-x$ ) a M 1-a において  $0.70 < x < 0.90$ 、 $0 < a < 1$  であり、かつ、 ( $M z T e 1-z$ ) b S b 1-b において  $0 < z < 0.33$ 、 $0 < b < 1$



BEST AVAILABLE COPY

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも相変化型記録層を設けた光学的情報記録用媒体において、記録層組成が  $Sb_xTe_1-x$ 、 $M$  ( $M$ は  $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Au$  のうち少なくとも1種類の元素) からなり下記の条件を満たすことを特徴とする光学的情報記録用媒体。 ( $Sb_xTe_1-x$ )  $aM_1-a$  において  $0.70 < x < 0.90$ 、 $0 < a < 1$  であり、かつ、

( $M_zTe_1-z$ )  $bSb_1-b$  において  $0 < z < 0.33$ 、 $0 < b < 1$

【請求項2】 基板上に少なくとも誘電体保護層、相変化型記録層、誘電体保護層、反射層をこの順に積層してなる請求項1に記載の光学的情報記録用媒体において、上記記録層膜厚が  $15 \sim 30 \text{ nm}$ 、記録層と反射層の間の誘電体保護層膜厚が  $10 \sim 30 \text{ nm}$  であることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項3】 請求項2に記載の光学的情報記録用媒体に、少なくとも記録レーザーパワー  $P_1$  と  $P_1$  より小さい消去レーザーパワー  $P_2$  を用いて1ビームオーバーライト記録する方法であって、マークを形成する記録パルスに該マーク長よりも短い複数のパルスに分割し、分割した各パルスのレーザーパワーは記録レーザーパワー  $P_1$  とし、分割したパルスの間のレーザーパワーは主として消去レーザーパワー  $P_2$  の  $1/2$  より小さくゼロでないレーザーパワー  $P_3$  とすることを特徴とする記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レーザー光照射による相変化によって生じる反射率差または反射光位相差を利用した記録消去可能な光学的情報記録用媒体であって、特に書き換え特性に優れた光学的情報記録用媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 光ディスクには再生専用型、光記録可能型、書換可能型があり、再生専用型はビデオディスク、オーディオディスク、さらには大容量コンピューター用ディスクメモリーとしてすでに実用化している。光記録可能型の代表的なものには孔あけ・変形型、光磁気型と相変化型がある。

【0003】 孔あけ・変形型としては  $Te$  等の低融点金属または染料等の記録層が用いられ、レーザー光照射により局所的に加熱され、孔もしくは凹部が形成される。光磁気型は記録層の磁化の向きにより記録や消去を行い、磁気光学効果によって再生を行う。CDフォーマット信号の記録をおこなうディスクとしては、基板上に色素または色素を含むポリマー等からなる記録層を有する光ディスク、および該光ディスクを用いる光情報記録方法が提案されている (特開昭61-237239号、61-233943号)。

【0004】 一方、相変化型は相変化前後で反射率また

2

は反射光の位相が変化することを利用するものであり、外部磁界を必要とせず反射光量の違いを検出して再生を行う。相変化型は光磁気型と比較すると、磁石を必要としない、光学系が単純である等の理由によりドライブ作製が容易で、小型化、低コスト化にも有利である。

【0005】 さらに、レーザー光のパワーを変調するだけで、記録・消去が可能であり、消去と再記録を単一ビームで同時に行う、1ビームオーバーライトも可能であるという利点を有する。1ビームオーバーライト可能な相変化記録方式では、記録膜を非晶質化させることによって記録ビットを形成し、結晶化させることによって消去を行う場合が一般的である。

【0006】 このような、相変化記録方式に用いられる記録層材料としては、カルコゲン系合金薄膜を用いることが多い。例えば、 $Ge-Te$  系、 $Ge-Te-Sb$  系、 $In-Sb-Te$  系、 $Ge-Sn-Te$  系、 $Ag-In-Sb-Te$  系合金薄膜等の使用が試みられている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、相変化媒体は一般的に書き換え特性が不十分である。特にマークエッジを検出する必要がある場合、繰返し記録によりマーク長の分布が広がりエラーが発生する等の問題がある。たとえば従来の媒体はCD2倍速で10000回記録した場合、劣化が激しくエラーは多くなる。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、基板上に少なくとも相変化型記録層を設けた光学的情報記録用媒体において、記録層組成が  $Sb_xTe_1-x$ 、 $M$  ( $M$ は  $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Au$  のうち少なくとも1種類の元素) からなり下記の条件を満たすことを特徴とする光学的情報記録用媒体に関する。

【0009】 ( $Sb_xTe_1-x$ )  $aM_1-a$  において  $0.70 < x < 0.90$ 、 $0 < a < 1$  であり、かつ、( $M_zTe_1-z$ )  $bSb_1-b$  において  $0 < z < 0.33$ 、 $0 < b < 1$ 。

## 【0010】

【発明の実施の形態】  $SbTe$  系記録層は  $Sb_2Te_3$  で安定な化合物となり、結晶化速度も十分に速いことから早くから相変化媒体として注目されてきた。しかし結晶化速度が必ずしも適当でない、結晶化温度が低く保存安定性に欠ける等の問題がある。

【0011】 そこで  $Sb_2Te_3$  と  $GeTe$  との混合物に過剰の  $Sb$  を加えることにより結晶化速度を遅くし、かつ適当な結晶化温度を得ることが一般的である。しかし  $Sb_2Te_3$  にかなり過剰の  $Sb$  を添加することによって、結晶化速度と結晶化温度の両方の特性を満足できる組成範囲が存在し、しかも繰返し記録特性が非常に優れたディスクを得ることはできる。

【0012】  $Sb_2Te_3$  に  $Sb$  を加えていくと結晶化速

10

20

30

40

50

度が遅くなっていくことはすでに良く知られたことである。しかし従来の検討は $Sb_{70}Te_{30}$  (at.%)よりSb量の少ない組成範囲で行われていた(平1-277338)。 $Sb_{70}Te_{30}$ よりさらにSb量の多くすると、結晶化速度は再び速くなる。

【0013】この組成範囲ではSb量の増加とともに結晶化速度も速くなる。ディスクの回転速度が変化すると適当な結晶化速度も変化するが、Sb量を変化させることによりディスクの回転速度に対応した組成を得ることができる。X線による解析で結晶は $Sb_2Te_3$ よりはむしろSbのピークが強く出ており、この点でも従来の系とは根本的に異なることがわかる。

【0014】結晶化速度の振る舞いがこのようになる理由は必ずしも明らかではないが、Sbと $Sb_2Te_3$ との共晶点付近かそれよりSbが多い組成域で良い特性が得られていることを考えると、Sbが核となることにより結晶化がスムーズに行われる、Sbの結晶化時 $Sb_2Te_3$ が結晶サイトへの組み込み易さを制御している等が考えられる。

【0015】実験的には前述のようにこの組成範囲ではSb量が多くなると結晶化は速くなる。ただしSb量が多すぎると保存安定性の面で良くない。Sb-Te系でSbと $Sb_2Te_3$ の共晶点はSbが70at.%付近の組成にある。

【0016】したがって $Sb_xTe_{1-x}$ において、 $0.70 < x < 0.90$ が良い。添加物を加えることにより結晶化温度、結晶化速度を調節すること等が可能となる。この系への添加元素としてはAg、Cu、Auのうち少なくとも1種類の元素が好ましい。

【0017】添加物が多くなるに従って最適Sb量も変化するが、同様の初期特性を出すにはSb量とTe量の比を変えないか、それより多少Sbを多くすると良い。しかしAg、Cu、Au量が多すぎると繰り返し記録特性は悪化する。したがって $(Sb_xTe_{1-x})_{aM1-a}$ において $0.70 < x < 0.90$ 、 $0 < a < 1$ であり、かつ、 $(M_zTe_{1-z})_{bSb1-b}$ において $0 < z < 0.33$ 、 $0 < b < 1$ で表される組成範囲で優れた特性が得られることになる。

【0018】すなわち以下のA、B、C、Dの4組成で囲まれる組成範囲であり、境界線上の組成は含まない。  
A:  $Sb_{0.7}Te_{0.3}$ 、B:  $Sb_{0.9}Te_{0.1}$ 、C: Ag  
 $0.476Sb_{0.367}Te_{0.157}$ 、D: Ag  
 $0.293Sb_{0.690}Te_{0.077}$

また、この組成に不純物元素を3at.%以下含んでもよい。

【0019】層構成としては、基板上に誘電体保護層、相転移型光記録層、誘電体保護層、反射層をこの順に積層する場合が一般的である。各層膜厚は信号強度が大きくなるように選ぶ必要がある。また、熔融後の再結晶化のしやすさの制御、アモルファスマークの消去のしやす

さの制御等のため、熱の伝導を各層膜厚により制御する必要がある。

【0020】このような理由から優れた特性の得られる層構成が決まる。通常相変化光ディスクは結晶状態を初期状態として用いる。未記録状態の反射率、すなわち結晶状態の反射率が小さくなりすぎないように、結晶状態の反射率をアモルファス状態の反射率より大きくするように各層膜厚を設計することが望ましいと思われる。

【0021】この場合の結晶とアモルファスとの反射率差が最大となるような各層膜厚を計算により求めた。記録層複素屈折率はエリブソメーターでの測定値を用いた。波長780nmでのアモルファス状態の複素屈折率は4.1-2.4i、結晶状態は3.2-4.4iであった。

【0022】誘電体保護層の屈折率は $Ta_2O_5$ や $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 等は2.1程度である。反射層複素屈折率もエリブソメーターでの測定値を用い、780nmの場合2.1-6.0iとした。計算の結果は、反射率差が最大となる記録層膜厚は20nm付近、記録層と反射層の間の保護層膜厚は25nm付近であった。

【0023】同様に680nm、635nm、488nmのレーザー波長においても各層の複素屈折率を実測し、各波長での最大反射率差を示す膜厚を計算したところ、680nmでは記録層膜厚は20nm付近、記録層と反射層の間の保護層膜厚は25nm付近であった。635nmでは、記録層膜厚は20nm付近、記録層と反射層の間の保護層膜厚は20nm付近であり、488nmでは記録層膜厚は18nm付近、記録層と反射層の間の保護層膜厚は15nm付近であった。

【0024】したがって今後高密度記録化のため波長を短くしていくことを考慮すると記録層膜厚は15~30nm、記録層と反射層の間の保護層膜厚は10~30nmが好ましいことがわかる。すなわちこれらの膜厚を選ぶことにより、同一層構成で広い範囲の光源波長に対し良好な再生振幅を得ることができる。

【0025】記録層や記録層と反射層のあいだの保護層の膜厚は厚すぎると信号振幅は小さくなり、その結果ジッタも悪化する。逆にこれらの膜厚が薄すぎても同様である。保護層の膜厚については薄すぎると繰り返し記録を行なう場合保護効果が小さくなるという点でも好ましくない。

【0026】このようにして得られた光学的に有利な膜厚は、記録層と反射層の間の保護層膜厚が比較的薄く、急冷的な構造となっている。急冷的な構造では、通常再結晶化領域が小さくなりアモルファスマークを書きやすくなる。さらに、消去(結晶化)時は結晶化温度以上に保たれる時間が長くなり、消去し易くなる。

【0027】なお、680nmでの記録層のアモルファス状態と結晶状態の複素屈折率はそれぞれ3.7-2.6i、2.6-4.1iであった。635nmでの記録

層のアモルファス状態と結晶状態の複素屈折率はそれぞれ3.5-2.7i、2.3-3.9iであった。488nmでの記録層のアモルファス状態と結晶状態の複素屈折率はそれぞれ2.7-2.7i、1.6-3.2iであった。

【0028】本発明で用いる誘電体保護層材料は、屈折率、熱伝導率、化学的安定性、機械的強度、密着性等に留意して決定される。一般的には透明性が高く高融点であるMg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Ho、Er、Yb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Zn、Al、Si、Ge、Pb等の酸化物、硫化物、窒化物やCa、Mg、Li等のフッ化物を用いることができる。

【0029】これらの酸化物、硫化物、窒化物、フッ化物は必ずしも化学量論的組成をとる必要はなく、屈折率等の制御のために組成を制御したり、混合して用いることも有効である。繰り返し記録特性を考慮すると高屈折率誘電体はZnSをベースとした複数誘電体混合物がよい。

【0030】反射層は反射率の大きい物質が好ましく、Au、Ag、Cu、Al等が用いられ、熱伝導率制御等のためTa、Ti、Cr、Mo、Mg、V、Nb、Zr等を少量加えてもよい。本発明における記録媒体の基板としては、ガラス、プラスチック、ガラス上に光硬化性樹脂を設けたもの等のいずれであってもよいが、CD互換性の面ではポリカーボネート樹脂が好ましい。

【0031】記録層、誘電体層、反射層はスパッタリング法などによって形成される。記録膜用ターゲット、保護膜用ターゲット、必要な場合には反射層材料用ターゲットを同一真空チャンバー内に設置したインライン装置で膜形成を行うことが各層間の酸化や汚染を防ぐ点で望ましい。また、生産性の面からもすぐれている。

【0032】記録レーザーパルスは、記録マーク長より短い複数のパルスに分割し、分割された記録パルス間のレーザーパワーP3は消去パワーの1/2より小さく、ゼロでないレーザーパワー(P3)とすると良い。但し、フォーカサーボやトラッキングサーボが掛かることが必要なので、少なくともレーザーパワーP3は再生パワーより(通常0.3~1mW)大きいことが好ましい。通常、レーザーパワーP3は0.3mW以上とされる。

【0033】このようにすることにより熔融後の記録マークの再結晶化を防ぐことができ、記録パワーマージンも広がる。分割したパルス間のレーザーパワーが消去パワーの1/2より大きくなるとこの効果は小さくなる。分割法は、例えばEFM変調方式の6Tマークを記録する場合、4~6個のパルスに分割すると良い。

【0034】マークの先端部は温度が上がりにくいいため、先頭の分割パルスを他の分割パルスより2~4倍長くすると良い場合もある。分割パルスパターンを例を図1に示す。EFM変調方式の6Tマークを記録する場

合、分割パルスパターンは例えば図1に示すような波形とすることが好ましい。

【0035】図1において、分割パルスのパルス長T1と分割パルス間の間隔T2は、 $T1 + T2 = T$ とするのが良い。また、T1はT2より短いほうがより効果的に記録マークの再結晶化を防ぐことが出来る。すなわち、 $T1 \leq T2$ とすると良い場合がある。但し、T1は0.1Tより大きいことが必要である。0.1T以下では先に記録された非晶質マークの消去が出来なくなる。

【0036】

【実施例】以下実施例をもって本発明を詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を200nm、 $Ag_6Sb_67Te_{27}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、Al合金層を100nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。

【0037】このディスクを初期化後、光ディスク評価装置(レーザー波長780nm、NA0.55)を用いて2.8m/sでEFMランダム信号の繰り返し記録を行い3Tマークのジッタを測定した。記録パワー12mW、消去パワー6mWとし、図1に示すレーザーパルス波形を用いた。初回記録時の3Tマークジッタは9ns、10000回繰り返し記録後は13nsであった。

【0038】実施例2

ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を200nm、 $Cu_6Sb_67Te_{27}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、Al合金層を100nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。

【0039】このディスクを初期化後、光ディスク評価装置(レーザー波長780nm、NA0.55)を用いて2.8m/sでEFMランダム信号の繰り返し記録を行い3Tマークのジッタを測定した。記録パワー12mW、消去パワー6mWとし、図1に示すレーザーパルス波形を用いた。初回記録時の3Tマークジッタは9ns、10000回繰り返し記録後は12nsであった。

【0040】実施例3

ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を200nm、 $Au_6Sb_67Te_{25}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、Al合金層を100nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。

【0041】このディスクを初期化後、光ディスク評価装置(レーザー波長780nm、NA0.55)を用い

て5.6m/sで2.9Mhz、duty50%の信号を記録パワー15mW、消去パワー6mWとし記録をおこなったところ、CNRは53dBであった。20000回繰り返し記録後はCNRは52dBであり劣化しなかった。

#### 【0042】実施例4

ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を200nm、 $Ag_{11}Sb_{69}Te_{20}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、Al合金層を100nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。

【0043】このディスクを初期化後、光ディスク評価装置（レーザー波長780nm、NA0.55）を用いて5.6m/sで2.9Mhz、duty50%の信号を記録パワー15mW、消去パワー6mWとし記録をおこなったところ、CNRは52dBであった。20000回繰り返し記録後はCNRは52dBであり劣化しなかった。

#### 【0044】比較例1

ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を200nm、 $Ag_{14}Sb_{64}Te_{22}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、Al合金層を100nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。

【0045】記録層は $AgSbTe_2$ とSbの2つターゲットを同時にスパッタすることにより得た。このディスクを初期化後、光ディスク評価装置（レーザー波長780nm、NA0.55）を用いて2.8m/sでEF 30 Mランダム信号の繰り返し記録を行い3Tマークのジッタを測定した。

【0046】記録パワー10mW、消去パワー5mWと

し、図1に示すレーザーパルス波形を用いた。初回記録時の3Tマークジッタは9nsであったが5000回繰り返し記録後は15ns、10000回繰り返し記録後は測定不能なほどに波形は乱れた。

#### 【0047】比較例2

ポリカーボネート基板上に $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を200nm、 $Ag_{11}Sb_{69}Te_{20}$ 層を20nm、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 層を20nm、Al合金層を100nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4μm設けディスクを作製した。記録層は $AgSbTe_2$ とSbの2つターゲットを同時にスパッタすることにより得た。

【0048】このディスクを初期化後、光ディスク評価装置（レーザー波長780nm、NA0.55）を用いて5.6m/sで2.9Mhz、duty50%の信号を記録パワー15mW、消去パワー6mWとし記録をおこなったところ、CNRは51dBであった。しかし20000回繰り返し記録後はCNRは48dBまで低下した。

#### 20 【0049】

【発明の効果】本発明の光学的情報記録用媒体を用いることにより初期信号特性、繰り返し記録特性の優れた相変化光ディスクを得ることができる。これらの特性は従来のものより優れており、今後、書換型光ディスクとして実用化が十分可能である。特にCDフォーマットを用いた書換型光ディスク、デジタルビデオディスクの書換型としても有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 分割パルスパターンの例を示す図

#### 【符号の説明】

T1 分割パルスのパルス長

T2 分割パルス間の間隔

【図1】

